Zur Kenntnis des Phenoxyacetons.

Auszug aus der Rostocker Inaugural-Dissertation

von Otto Halm aus Korntal bei Stuttgart, geb. 14. 6. 91.

Referent: Herr Professor Dr. R. Stoermer.

Rostock 1925.

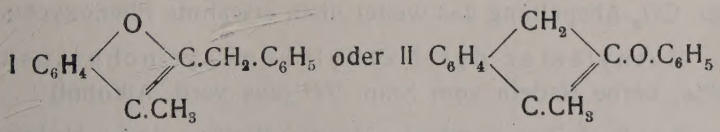
Die Arbeit diente zur näheren Charakterisierung des noch wenig untersuchten Phenoxyacetons[1]) (Phenacetols): $C_6H_5.O.CH_2.CO.CH_3$, das nach einer Synthese von R. Stoermer β-Methylcumaron[2]) liefert.

Aus diesem entsteht durch Bromierung und Abspaltung von Bromwasserstoff

α-Brom-β-Methylcumaron, ein schwach gelb gefärbtes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl vom Sdp. 110—115° bei 12 mm Druck. Salpetrige Säure führt dies über in

α-Nitro-β-Methylcumaron, gelblichweiße, feine, seidenglänzende Nadeln oder derbe, gelbrote Blättchen vom Smp. 102° (aus verd. Alkohol).

Die Untersuchung des schon früher[3]) aus Benzylphenacetol durch Condensation erhaltenen Produktes führte zur Formel I, während Formel II geringere Wahrscheinlichkeit besitzt:



Aus Phenacetol und o-Nitrobenzaldehyd ließ sich durch Condensation mit sehr verdünnter Natronlauge Orthonitrobenzalphenacetol $C_6H_5.O.C(=CH.C_6H_4.NO_2).CO.CH_3$ herstellen: Hellgelbe Kristalle (aus verd. Alkohol). Smp 105°.

Semikarbazon des o-Nitrobenzalphenacetols: fast rein weiße Kristalle, Smp. 201° (aus Alkohol).

---

[1]) R. Stoermer: B. 28,1253 (1895).

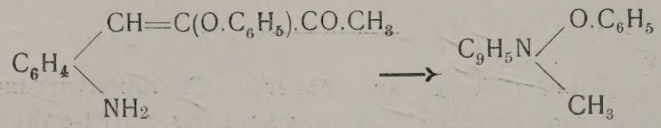
[2]) wie 1. und A. 312, 274 (1900).

[3]) Wehln: Jnaug.-Diss.: Ueber die Kondensat. von Phenacetol mit arom. Aldehyden. Rostock 1903.

Phenylhydrazon des o-Nitrobenzalphenacetols: rötlichgelbe Kristalle vom Smp. 135° (aus verd. Alkohol).

Durch Oxydation mit Natriumhypochloritlösung entstand α-Phenoxy-o-nitrozimmtsäure: $C_6H_5.O.C(CH{=}C_6H_4.NO_2).COOH$, weiße Kristalle vom Smp. 90°.

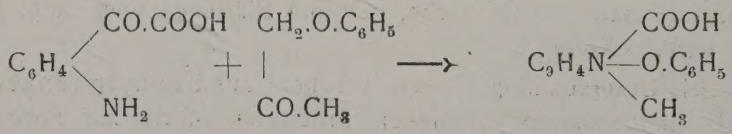
Durch Reduktion des Nitrobenzalphenacetols mit Zinnchlorür und Salzsäure entstand β-Phenoxychinaldin



feine, federförmige Kristalle (aus verd. Alkohol und über Schwefelsäure getrocknet) Smp. 99°.

Pikrat des β-Phenoxychinaldins: Rötlichgelbe, derbe Kristalle vom Smp. 146° (aus Benzol).

Durch Condensation des Phenacetols mit Isatin entsteht α-Methyl-β-Phenoxycinchoninsäure (γ), weiße Blättchen (aus Alkohol), Smp. 256°:



Beim Erhitzen der Säure über den Smp. hinaus bildet sich unter CO_2-Abspaltung das weiter oben erwähnte Phenoxychinaldin.

Methylester der Methylphenoxycinchoninsäure: Weiße, derbe Nadeln vom Smp. 99° (aus verd. Alkohol).

Aethylester dieser Säure: Weiße, derbe Nadeln vom Smp. 48°.

Das Calciumsalz dieser Säure ist in Wasser sehr schwer löslich und kristallisiert in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln.

Die Oxymethylenverbindung des Phenacetols konnte rein nicht hergestellt werden. Bei der Vakuumdestillation, die zur Reinigung des Körpers erfolgte, ergab sich ein Gemisch der gesuchten Verbindung mit Phenoxyaceton, welch letzteres sich offenbar durch Zersetzung der sehr empfindlichen Oxymethylenverbindung bei der Destillation zurückgebildet hatte.

Das Anilid der Oxymethylenverbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol als glänzende, fast weiße Nadeln, die bei 110—111° schmelzen (unscharf).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure in aetherischer Lösung entsteht die Isonitrosoverbindung des Phenacetols, farblose Blättchen vom Smp. 95°.

Auch bei großem Ueberschuß von salpetriger Säure wurde in der Kälte des Phenacetol schwer angegriffen. Beim Durchleiten von salpetriger Säure durch eine aetherische Phenacetollösung bildete sich eine Kristallmasse, aus der gelbe Kristallblättchen vom Schmp. 115° gewonnen wurden. Der Stickstoffgehalt stimmt mit dem des Di-isonitroso-phenacetols $C_6H_5.O.C(:N.OH).CO.CH:N.OH$ überein, es gelang jedoch nicht, die Verbindung als Keton zu identifizieren.

Winterbergs Buchdruckerei, Rostock

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN